

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-308630

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26  
G11B 7/0045  
// C09B 47/00

(21)Application number : 2003-037219

(71)Applicant : SONY CORP  
MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 14.02.2003

(72)Inventor : TAMADA SAKUYA  
IWAMURA TAKASHI  
SATOBI YUUICHI  
OYAMADA MITSUAKI  
YAMAMOTO MASANOBU  
KOIKE MASASHI  
MISAWA TSUTAYOSHI  
OGISO AKIRA  
NARA RYOSUKE  
TOKUHIRO ATSUSHI  
TSUKAHARA TAKASHI

(30)Priority

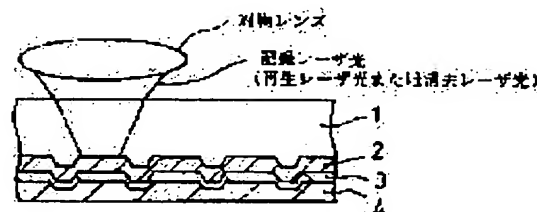
Priority number : 2002039357 Priority date : 15.02.2002 Priority country : JP

## (54) REWRITABLE OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND RECORDING/REPRODUCING METHOD, RECORDING/REPRODUCING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new rewritable optical recording medium having a recording layer comprising an organic dye film and capable of reversibly recording/ erasing information by laser beam radiation.

SOLUTION: The new rewritable optical information recording medium having as a recording film at least one layer of organic dye film comprising practically at least one kind of organic dye compound. Information is recorded and erased by reversible physical changes caused by laser beam irradiation on an organic dye film single element. Specifically, data are recorded by a local physical change by recording laser ray irradiation, data are reproduced by detecting the returned optical intensity change of a reproducing laser beam less powerful than a recording laser beam, and data are erased by at least one application of a continuous beam or a pulse beam more powerful than a recording laser beam and less powerful than the recording laser beam. A physical change involves a shape change.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Japanese Publication for Unexamined Patent Application**

**No. 308630/2003 (Tokukai 2003-308630)**

**A. Relevance of the Above-identified Document**

This document has relevance to claims 1, 2, 10, 17 and 18 of the present application.

**B. Translation of the Relevant Passages of the Document**

See the attached English Abstract.

**[EXAMPLES]**

...

**[0388]**

**Example 3**

**[0389]**

In a present example, a blue laser whose wavelength  $\lambda$  is 405nm is used for reproducing a DVR (an optical disc which records and reproduces data by using a light transmittable layer whose thickness is 10 $\mu$ m to 177 $\mu$ m).

...

**[0397]**

**Example 4**

**[0398]**

Also in a present example, the blue laser whose wavelength  $\lambda$  is 405nm is used for reproducing a DVR (an

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

optical disc which records and reproduces data by using a light transmittable layer whose thickness is 10 $\mu$ m to 177 $\mu$ m).

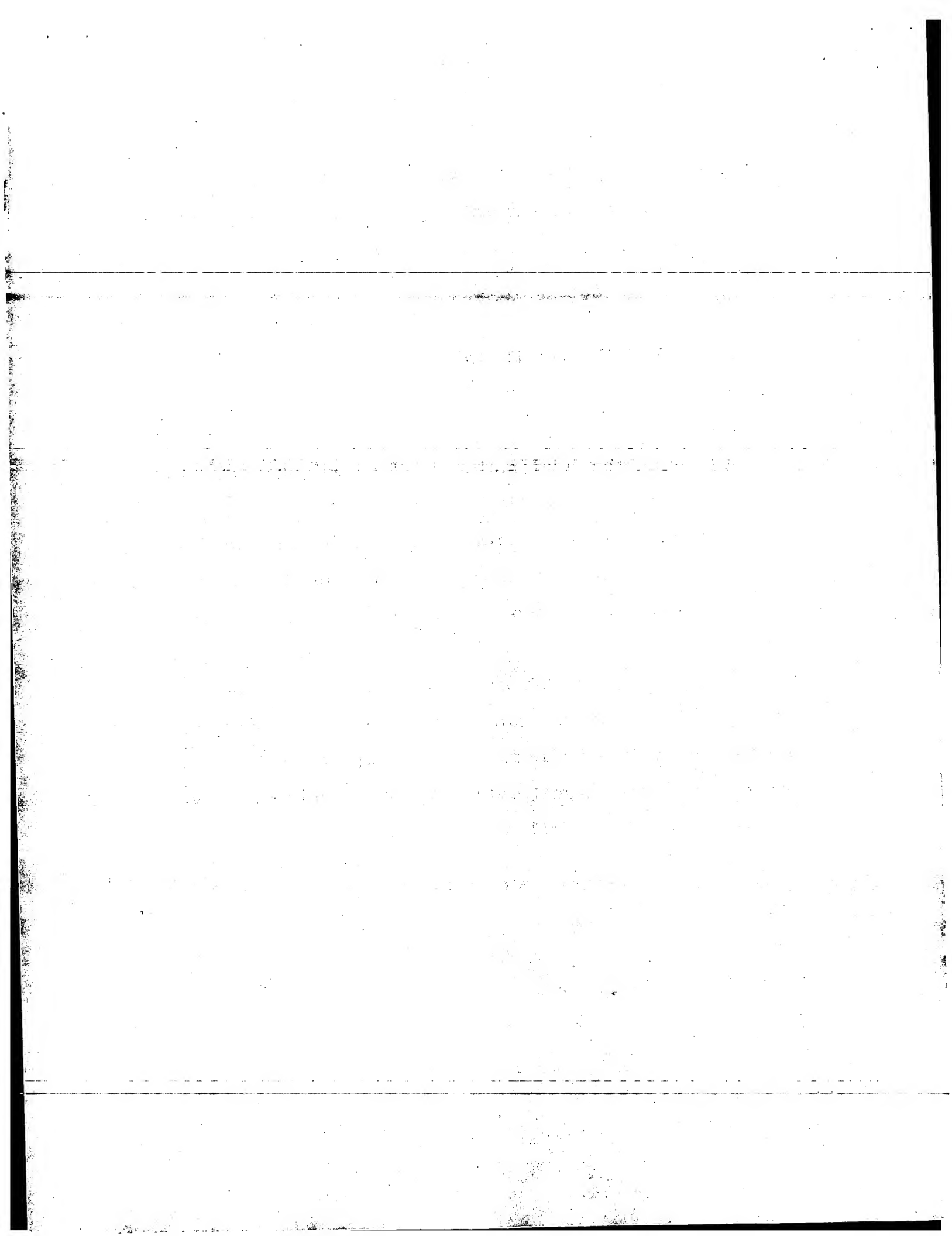
...

[EFFECTS OF THE INVENTION]

...

[0416]

By using the light multiple reflection together with the dielectric productive layer and the reflective layer, it becomes easier to set the reflectivity of the start address and the end address of data. Because of this, it also becomes possible to choose a recording type arbitrarily. With the arrangement the substrate includes a proper guiding groove, it becomes possible to perform a land-groove recording and an in-groove recording. Furthermore, it allows data to be reproduced via the substrate of the optical data recording medium and via the surface of the optical data recording medium.



## (19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-308630

(P2003-308630A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	国際記号	ジーコード(参考)
G11B 7/24	516 522	2H111 6D029
	534	6D090 634K 634L 634L

審査請求 未請求 請求項の限17 OL (全58頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特開2003-37218(P2003-37218)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社
(22) 出願日	平成15年2月14日 (2003.2.14)	(71) 出願人	三井化学株式会社 000005887
(31) 優先権主張番号	特開2002-38357(P2002-38357)	(72) 発明者	東京都千代田区豊町三丁目2番5号 玉田 作樹
(32) 優先日	平成14年2月15日 (2002.2.15)	(72) 発明者	東京都品川区北品川6丁目7番5号 ソニ ー株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100122894 伊藤士 角田 芳夫 (外1名)

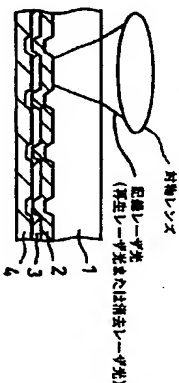
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 書き換え可能型光情報記録媒体及び記録再生方法、記録再生装置

## (57) 【要約】

【課題】 有機色素膜からなる記録層を有し、レーザ光照射により情報の記録・消去を可逆的に行うことが可能な新規な書き換え可能型光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 実質的に少なくとも1層以上の有機色素化合物のみからなる有機色素膜を記録層として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体である。有機色素膜単体のレーザ光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去が行われる。具体的には、記録レーザ光の照射による局所的な物理的変化によりデータ記録が行われ、再生レーザ光より小さなパワーの再生レーザ光の照射により局所的な物理的変化によりデータ再生が行われ、再生レーザ光より大きく記録レーザ光のパワーより小さいレーザパワーを有する逆記録光又はパルス光の照射を少なくとも1回以上行うことによってデータ消去が行われる。物理的変化は形状変化である。



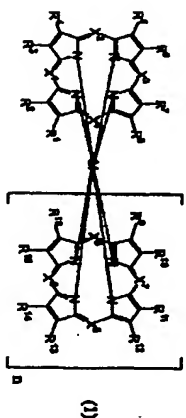
(2)

## 【特許請求の範囲】

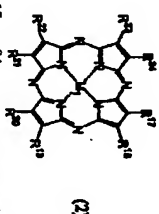
【請求項1】 実質的に少なくとも1層以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物膜を記録層として1層以上有し、当該化合物膜単体のレーザ光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去が行われることを特徴とする書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項2】 上記物理的変化は形状変化であることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項3】 記録レーザ光の照射による局所的な物理的変化によりデータ記録が行われ、前記記録レーザ光より小さなパワーの再生レーザ光の戻り光強度変化を検出することによってデータ再生が行われ、且つ、前記再生レーザ光のパワーよりも大きく記録レーザ光のパワーより小さいレーザパワーを有する逆記録光又はパルス光の照射を少なくとも1回以上行うことによってデータ消去が行われることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。



【化2】



【式中、R1~R16はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または無置換の炭化水素基、置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のメルカプト基を表し、X1~X8はそれぞれ独立に、置換原子または置換または無置換のメチン基を表し、R1~R15およびメチン基上の各置換基は連結基を介して、それぞれ併せて結合しているもよく、置換または無置換の炭化水素基中、炭化水素基置換ヒドロキシ基、炭化水素基置換メルカプト基、および/または炭化水素基置換アミノ基中の炭素-炭素原子間に、炭素原子、置換または無置換の炭素原子、置換または無置換の置換原子を有しているもよい。また、nは0または1を表し、nが0のとき、Mは置換原子を有しているもよい2価の金属原子、あるいは置換および/または置換原子を有する3価あるいは4価の金属原子あるいは半金属原子を表し、nが1のとき、Mは3価の金属原子と1価の水素原子、あるいは4価の金属原子を表す。】

【請求項8】 記録・再生・消去に用いられるレーザ光の波長が350nm~450nmの範囲にあり、上記有機色素化合物が、下記一般式(2)で示されるテトラアザポルフィリン化合物であることを特徴とする請求項7の書き換え可能型光情報記録媒体。

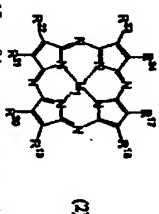
\* 【請求項4】 上記吸光性有機化合物が、波長350nm~850nmより選択される波長を有する光のうち少なくとも1種の光を吸収する有機色素化合物であることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項5】 上記吸光性有機化合物は、分子重3000未満の有機色素化合物であることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項6】 上記有機色素化合物は、テトラアザポルフィリン化合物（金属錯体化しているものを含む。）の少なくとも1種から選択されることを特徴とする請求項4記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項7】 記録・再生・消去に用いられるレーザ光の波長が350nm~450nmの範囲にあり、上記有機色素化合物が下記一般式(1)で示されるテトラアザポルフィリン化合物であることを特徴とする請求項6記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

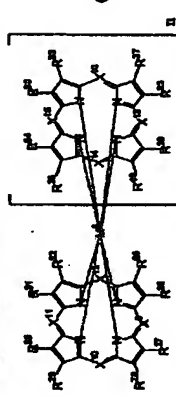
【化1】



【式中、R17~R20はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または無置換の炭化水素基、置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のメルカプト基を表し、R17~R20の各置換基はテトラアザポルフィリン基上の各置換基に連結基を介して、それぞれ併せて結合して補助環を形成しているもよく、置換または無置換の炭化水素基中、炭化水素基置換ヒドロキシ基、炭化水素基置換メルカプト基、および/または炭化水素基置換アミノ基中の炭素-炭素原子間に、炭素原子、置換または無置換の炭素原子、置換または無置換の置換原子を有しているもよい。また、Mは置換原子を有しているもよい2価の金属原子、あるいは置換および/または置換原子を有する3価あるいは4価の金属原子、半金属原子を表す。】

【請求項9】 記録・再生・消去に用いられるレーザ光の波長が600nm~700nmの範囲にあり、上記有機色素化合物が、下記一般式(2)で示されるテトラアザポルフィリン化合物であることを特徴とする請求項7の書き換え可能型光情報記録媒体。

(3) 有機色素化合物が下記一般式(3)で示されるアザマレン化合物であることを特徴とする請求項6記載の書き換え\*

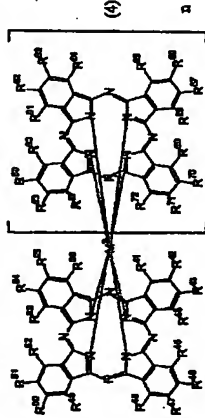


【式中、R25~R40はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または無置換の炭化水素基、置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のメルカプト基を表し、X9~X16はそれぞれ独立に、置換原子または置換または無置換のメチレン基を表し、R25~R40およびメチレン基上の各置換基は連結基を介して、それぞれ併せて結合して、脂防鎖を形成していてもよく、置換または無置換の炭化水素基中、炭化水素基置換ヒドロキシ基、炭化水素基置換メルカプト基、および/または炭化水素基置換アミノ基中の炭素-炭素原子間に、置換原子、置換または無置換の硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を有している。また、nは0または1を表し、nが0のとき、M2は配位子を有している。】

【請求項11】 記録・再生・消去に用いられるレーザー光の波長が750nm~850nmの範囲にあり、上記有機色素化合物が下記一般式(4)で示されるフクロシアニン化合物であることを特徴とする請求項6記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項12】 記録・再生・消去に用いられるレーザー光の波長が750nm~850nmの範囲にあり、上記有機色素化合物が下記一般式(4)で示されるフクロシアニン化合物であることを特徴とする請求項6記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【化4】



【式中、R41~R72はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または無置換の炭化水素基、置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のメルカプト基を表し、R41~R72およびメチレン基上の各置換基は連結基を介して、それぞれ併せて結合していてもよく、置換または無置換の炭化水素基中、炭化水素基置換ヒドロキシ基、炭化水素基置換メルカプト基、および/または炭化水素基置換アミノ基中の炭素-炭素原子間に、置換原子、置換または無置換の硫黄原子を有している。また、nは0または1を表し、nが0のとき、M3は配位子を有している。】

【請求項15】 実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物のみからなる吸光性有機化合物膜を記録媒体として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体を用い、当該有機色素単体のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去を行うことを特徴とする記録再生方法。

【請求項16】 実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物のみからなる吸光性有機化合物膜を記録媒体として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体に、記録レーザー光を照射し上記有機色素単体に局所的な物理的変化を起すことにより、前記記録を行い、前記記録レーザー光より小さなパワーの再生レーザー光の戻り光強度変化を検出することによってデータ再生を行い、且つ、前記再生レーザー光のパワーよりも大きく記録レーザー光のパワーより小さいレーザー光を有する連続光又はパルス光の照射を少なくとも1回以上行うことによって上記物理的変化を解消しデータ消去を行うことを特徴とする請求項14記載の記録再生方法。

(4) 変化を起すことによりデータ記録を行い、前記記録レーザー光より小さなパワーの再生レーザー光の戻り光強度変化を検出することによってデータ再生を行い、且つ、前記再生レーザー光のパワーよりも大きく記録レーザー光のパワーより小さいレーザー光を有する連続光又はパルス光の照射を少なくとも1回以上行うことによって上記物理的変化を解消しデータ消去を行うことを特徴とする請求項14記載の記録再生方法。

【請求項16】 上記物理的変化は形状変化であることと特徴とする請求項14記載の記録再生方法。

【請求項17】 実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物のみからなる吸光性有機化合物膜を記録媒体として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体を用い、当該吸光性有機化合物単体のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去が行われることを特徴とする記録再生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機色素膜からなる記録媒体を有し、レーザー光照射により情報の記録、消去を可逆的に行うことが可能な新規な書き換え可能型光情報記録媒体に関するものであり、さらには、それを用いた記録再生方法、記録再生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 今日、市場に広く普及されている光記録媒体としては、追記型の有機光ディスク（いわゆるCD-R、DVD-R等）や書き換え可能な相変化型光ディスク（いわゆるCD-RW、DVD-RW等）、さらには光磁気ディスク等がある。

【0003】 CD-RWあるいはDVD-RWは相変化型光記録媒体はカルコゲン元素を含む材料、例えばTe-Ge-Sb合金、Ag-In-Sb-Te合金などから成っているが、これらには毒性がある。さらに相変化を誘発し安定した記録マークの形成および記録マークの消去を行うためには、記録媒体に隣接するZnS、ZnS-SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlNなど炭化物、酸化物、窒化物からなる誘電体膜、および、記録信号の変調（コントラスト）向上や熱特性改善のAg、AlあるいはAg合金、Al合金などの反射膜などを必要とする。これらの層の形成にはスパッタ法等の真空成膜法を用いる必要があるが、記録媒体の膜構造は複雑、且つ、各々の層の厚さを精密に制御しなければならぬという煩雑さがある。また、記録媒体の製造にいく。

【0004】 光磁気記録媒体は、一般に希土類元素であるGd、Tbと遷移金属であるFe、Ni、Co等と合金薄膜から成るが、これらの合金薄膜は、湿気や大気中の酸素などによって酸化し、その特性を妨げなければならぬ。また、長期間の記録安定性に問題がある。また、原理上、記録には外磁界を必要とし、さらに記録情報の再

(4)

5

生原理に光カー効果を用いているが、偏光光学系を用いなければならぬという複雑さを伴うという欠点がある。

【0005】 一方、CD-RあるいはDVD-Rは有機色素材料を記録媒体とする光記録媒体であるが、1回だけ書き込みが可能な追記型であり、書き換えができない。【0006】 有機材料からなる書き換え可能型光記録媒体は光機能材料として、分子設計や合成が可能なおよび、無毒性、低コスト等の点で優れていることから活発に研究されている。

【0007】 現在までに有機色素材料を用いた書き換え可能型光記録媒体としては、フォトンモード型の光記録媒体とサーマルモード（あるいはヒートモードと呼ばれる）型の光記録媒体が報告されている。

【0008】 例えば、フォトンモード型として、フルギド、スピロピラン、ジアリールエタンのフォトクロミズムを利用した書き換え可能型光記録媒体がある。この書き換え可能型光記録媒体については、Yasushi Yokoyama, 'Fujigidesfor Memories and Switches', Chem. Rev. 2000, 100, 1717-1739, Garry Berkovic, Valerikrongauz, Victor Weiss, 'Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches', Chem. Rev. 2000, 100, 1717-1739, Masahiro Irie, 'Diarylethenes for Memories and Switches', Chem. Rev. 2000, 100, 1685-1716に詳細に記載されている。しかしながら、これらの光記録媒体は、記録、再生にそれぞれ異なる波長のレーザー光を用いる必要がある。

【0009】 また、記録、再生ともにフォトクロミック反応を用いるために再生光に対する耐光性が小さく、安定性が繰り返しの回にも問題がある。また、これらは、フォトンモードであるため、高感度かつ高速である反面、耐光性のみならず、熱安定性にも乏しいものもある。

【0010】 サーマルモード型の書き換え可能型光記録媒体として、例えば、特開平6-60421号広報に記載された光記録媒体は、無機あるいは有機染料や染料などの光吸収剤を含ませたポリウレタンやアクリル・ブタジエン共重合体などの形状記憶樹脂を記録媒体とするもので、レーザー光により記録された部分が熱膨張により、凸型の隆起を生じ急冷固化することによってなされ、消去には、記録時よりも強いパワーの消去光を照射することによって、記録時よりも長い時間レーザー光を照射することによってなされる。また、特開平6-1073号広報には熱エネルギーによりコンフォメーションが変化する共役系重合体と光吸収剤を有する色素を含む記録層を用いた光記録媒体が記載されている。

【0011】 また、特開平9-226249号広報では金属フタロシアニン化合物における中心金属の置換同士の置換力を可逆的に変化させることによる情報の書き換えを提案している。ポリスチレン、ポリアミドなどの高分子化合物に金属フタロシアニン化合物を溶解させた

実施例のみが記載されている。  
【0012】さらに特開9-147414号公報において、フォトクロミズム材料やフォトクロミズム材料およびアザスレン化合物例えばフタロシアニンなどの金属色素を配線として、配線間の吸光度変化を用いた光記録媒体が提案されているが、やはり、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどの高分子化合物に適合した実施例のみが記載されている。

【0013】これらの例では全て、光吸収能を有する有機色素を高分子化合物に分散混合あるいは重合化した配線を用いる場合が記載されていて、その混合比（あるいは重合比）は20-80%である。このような場合、系に分散した光吸収性の色素の混合比が小さいと、吸収されずに変換されるエネルギー量が少なく記録感度が低下するほか、色素の割合が少なくなったため大きな変調度を得るのが困難となる。他方、混合比が大きいと色素の凝集や偏析、結晶化、含有が不均一に生じ、信号ノイズの発生源となる。また、適度な高分子化合物、重合体を選択しないと、成膜時に一般に分散しているも、保存状態において分散状態の経時変化が起こりやすくなるという欠点がある。さらにまた、デイスクの作製において、長期保存安定性を得るためには吸湿性の低い高分子化合物を選択する必要があることから、この高分子化合物を溶解し、なおかつ基板をアタックしない溶剤を選択するもの困難を伴うことが多く、作製の再現性にも欠けるという短所がある。

【0014】また、特許第3054770号公報には、脂肪族または脂肪族環状、安息香酸誘導体あるいはn-アルカンなどの光学異性を有する有機酸誘導体結晶からなる記録層に、可逆的な分子の配向方向の変化を伴う結晶状態の変化を生じさせ偏光特性の違いを抽出する方法が記載されているが、これらの有機酸誘導体結晶は結晶化度が不均一になり、やはり信号ノイズレベルが高くなり易い。また、光吸収デイスクの場合と同様、記録再生装置に偏光光学系を要するという問題点がある。

【0015】  
【発明が解決しようとする課題】光情報記録媒体においては、高密度記録が可能で適度な記録感度、低ノイズで変調度が大きく良好な再生性能、かつ、高い消光比を持ち繰り返し回数の多い書き換え性能を備えることが必要であり、また、量産性に富む簡易な構造のものであることが実用上重要である。さらに、現在広く普及している光記録媒体、例えば使用レーザー発振波長が780nm近辺のCD、同じく650nm近辺のDVD、また次世代光デイスクと考えられているレーザー発振波長が400nm近辺の光デイスクと互換性を保持することが望ましい。

【0016】本発明は、前記した従来のもののあるする問題点に鑑みながらなされたものであり、有機色素増感材料のみを記録層として採用し、しかも以上の要求を満足し得る

書き換え可能型光情報記録媒体を提供することを目的とし、さらに、記録再生方法、記録再生装置を提供することを目的とするものである。

【0017】  
【発明が解決しようとする手段】従来、追記型の有機系光デイスク用の有機色素として検討され、一部実用化がなされたものは、ポリマチン系のフタロシアニン系、スチアツリウム系色素、金属錯体系の金属ナフタロジエニン系、金属フタロシアニン系、ポリアリニン系、アゾ系、インドシアニン系色素、キノリン系のアントラキノン系、ナフトキノリン系色素などがある。開発初期においては、いわゆる穴明けモードを記録原理とする追記型有機光デイスクが実用化された。

【0018】今日広く普及しているCD-RやDVD-Rに用いられている有機色素光記録材料はレーザー照射による局所的なエネルギーにより、有機色素記録層が熱分解することによってその光学定数が変化し、複素反射率の位相変調または振幅変調により、再生レーザー光の戻り光（反射率）が変化することが記録再生原理であり、一般に書き換えはできないと考えられている。

【0019】本発明者らは上記の目的に対し、所定のレーザー光照射により、例えば分子長3000未満のフタロシアニン化合物あるいはこれらの金属錯体の少なくとも1種類から選ばれる化合物を有機色素として用いる有機色素記録層は熱分解することなく、また、高分子化合物に混合あるいは分散させることなくこれらの有機色素媒体で、記録時および消去時のピーク光の照射条件を適切に選択することにより、可逆的に変形などの物理的変化すること、上記の目的が達成できることを見出した。

【0020】本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明の書き換え可能型光情報記録媒体は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）（例えば有機色素化合物）のみからなる吸光性有機化合物層（有機色素層）を記録層として1層以上有し、当該有機色素層のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化（例えば変形のような形状変化）により情報の記録及び消去が行われることを特徴とするものである。また、本発明の記録再生方法は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物層（有機色素層）を用い、当該吸光性有機化合物層のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去を行うことを特徴とするものである。さらに、本発明の記録再生装置は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物層を記録層として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体を備え、当該吸光性有機化合物層のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消

去が行われることを特徴とするものである。  
【0021】本発明における情報記録媒体の記録層は、上記吸光性有機化合物（例えば有機色素）の吸収波長に対応するレーザー光を照射させてレーザー光の照射部を加熱した後急冷するにより行われる。レーザー光としては用いる色素の吸収波長に応じた小型、電量の半導体レーザーを用いるのが好ましい。記録層中のレーザー光照射部の有機色素層は必ず温度上昇に伴い粘性が低くなり、溶融あるいは溶融あるいは昇華による物理的変化に伴い、溶融あるいは溶融あるいは昇華による物理的変化または物質移動を伴う変形が生じる。媒体を高速回転させる光デイスクの場合、レーザー光を短時間照射して加熱した後レーザー光照射を停止した途端、加熱部はレーザー光スポットが過ぎれば容易に急冷される。この時、急冷される速度がある臨界冷却速度以上であれば、変形した部分はその形のまま固定され記録層となる。

【0022】上記のようにして記録された記録層の情報は再生時には、記録時及び後述する消去時に用いる光のパワーより弱い光を照射し、従来のCD-R、DVD-Rの場合と同様に記録層と未記録層の戻り光光量の差を検出して行うことができる。例えば、記録層の部分で空間化による変形が生じている場合、有機色素の熱分解反応が起こらなくとも空間部の光学定数は短時間で $n=1.0$ 、 $k=0.0$ に近い値を示し、有機色素の光学定数とは異なる値となる。また、物質移動によるくぼみ、あるいは突起のような変形を伴う場合も、記録層部分では有機色素記録層の厚さが局所的に変化するモデルが成立し、その光学光路長（記録層の屈折率×厚）が局所的に変化していることで、先の光学定数の変化がない場合でもレーザー光の入射波面の位相変化が生じ、反射率変化、回折現象を引き起こすことにより、戻り光量が変調される。従って、基板のグルーブ形状によって、振幅変調モードおよび位相変調モードのいずれでも選択可能となり十分な変調度（コントラスト）を得ることができる。

【0023】また、記録した情報、即ち、記録層の消去は、記録層を加熱した後冷却する方法により行うことができる。記録層又は記録層と未記録層をレーザー光照射により加熱してもよい。従って、再生時のレーザー光より強く、記録時のレーザー光より弱い出力のレーザー光を用いて情報の記録されるトラックを逆方向に走査することにより消去することができる。媒体を高速回転させる光デイスクの場合、記録層の書き込まれているトラックあるいはその一部分を1回または1回以上の連続レーザー光の照射することによって行うことができる。消去光を連続的に照射した場合、冷却される速度が前述した臨界冷却速度以下となる。いわゆる徐冷となり、レーザー光の近辺の温度が上昇した記録層部分は粘性が低くなり容易に物質移動が可能状態となり、変形した部分は平坦化され記録層の空間化した部分の痕跡は無くな

り、記録層の状態に戻ったところで再び固定される。なお、かかる物理変形は有機色素からなる記録層内のみで可逆的に生じることが、その記録/消去/記録の繰り返し性能の観点から望ましい。このため、記録層である色素層と隣接する界面には塑性変形値が現れないことが好ましい。

【0024】但し、記録原理が変形によるものであると断定することは困難で、またこのようにマイクロレベルの大きな微小部分に関して今後、詳細な解析が必要であるが、有機色素分子の配向状態の変化、結晶状態の相変化、コンフォメーション変化など変形以外の物理的変化を同時に生じている可能性もある。いずれにせよ、書くべきこととして上記有機色素層自体で可逆性のある物理変化を利用した書き換え可能型光記録媒体を実現することができるとを初めて見出した。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について述べる。尚、以下の説明では、光記録媒体として、光デイスクであって、基板には例えば素子以外の素子を有し、素子に反反射層と有機色素を主成分とする記録層を有し、波長350〜650nmの背照光をレーザー光を照射して信号の記録再生を行う媒体に関して説明するが、本発明の光記録媒体は、この様な形状や構成に限定されるものではなく、カーボン、シリコン状等その他各種の形状のもの、又、反反射層を有さないもの、更に波長630〜680nmの赤色レーザー光、波長750〜850nmの近赤外線レーザー光、また波長350nm以下の短波長レーザー光の記録再生にも適用し得るものである。

【0026】本発明を光デイスクに適用した例として、図1に示すように、基板1、記録層2、反射層3及び保護層4がこの順で層積され、1層の光デイスクにおいて、基板1側から記録層2、反射層3と保護層4との間に、他の層が存在している場合、図2の例では、基板1と記録層2の間、記録層2と反射層3の間に透明保護層5、6が形成されている。又、別の実施形態として、厚さ10〜177μmの光透過層を介して情報の記録再生を行う光デイスク（以下、DVR-Biueと称する。）（特開平10-302310号公報に開示）の構成、例えば、図3に示すように、案内溝の形成された基板1上に、反射層2、記録層3がこの順で形成され、この記録層3上に任意に形成される透明保護層7を介して光透過層8が形成され、情報の記録及び再生は、光透過層8側から実施される。基板の材質としては、図1に示すように、基板1を通じて背照光レーザー光の照射が行われる場合を考えると、例えば、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料などの透明な材料が利用される。一方、図3に示す構成のように、基板1とは逆の光透過層8側から





15  
ロビル基、2-シアノ-3-エトキシプロピル基、3-  
フトキシ-2-シアノプロピル基、2-シアノ-3-ジ  
クロヘキシルプロピル基、2-シアノプロピル基、2-  
シアノプロピル基などのシアノ基で置換した炭素数2~1  
0のアルキル基；

【0043】メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、*n*-ヘキソキシエチル基、(4-メチルペントキシ)エチル基、(1, 3-ジメチルブトキシ)エチル基、(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、*n*-オクチルオキシエチル基、(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)エチル基、(2-メチル-1-イソ-プロピル)エチル基、(3-メチル-1-イソ-プロピル)エチル基、(3-メチル-2-エトキシ-1-メチルエチル基、3-メトキシプロピル基、

(3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ) エチル基、  
(3, 3, 3-トリクロロプロポキシ) エチル基などの  
フルオロ基で置換した炭素数2~15のアルキル基；  
[0044] メトキシメチルエチル基、メトキシエト  
キシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシ  
エトキシエチル基、プロキシエトキシエチル基、シクロ  
ヘキシロキシエトキシエチル基、テトラロキシプロ  
ポキシエトキシ基、(1, 2-ジメチルプロポキシ) エ  
トキシエチル基、(3-メチル-1-メチル-2-メチル  
プロキシ) エトキシエチル基、(2-メトキシ-1-メチ  
ルエトキシ) エチル基、(2-プロキシ-1-メチル  
エトキシ) エチル基、2-(2'-エトキシ-1'-メチル  
エトキシ)-1-メチルエチル基、(3, 3, 3-トリ  
フルオロプロポキシ) エトキシエチル基、(3, 3, 3  
-トリクロロプロポキシ) エトキシエチル基などのアル  
キコキシアルコキシ基で置換した炭素数3~15のアルキ  
ル基；

[0004] メチルシメトキシアルキル基、メチルエチルシメトキシエチル基、エトキシエチルシメトキシエチル基、プロピルシメトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチルシメトキシエチル基、フロロキシプロポキシシメトキシエチル基、(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エトキシエチル基、(2, 2, 2-トリクロロエトキシ)エトキシエチルシメトキシエチル基などのアルコキシアルコキシアルコキシ基で置換した炭素数4~15のアルキル基；

【0004】ホルミルギチル基、2-オキソブチル基、3-オキソヘキシル基、4-オキソブチル基、2, 6-ジ- $\alpha$ -ブチルシクロヘキサセン-1-イル基、2-オキソ-5- $\alpha$ -ブチルシクロヘキサセン-1-イル基等のアシル基で置換した炭酸数2~10のアシル基；

【00047】ホルミルギチル基、アセトキシエチル基、プロピルオキシエチル基、ブトキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、(2-エチルヘキシル基、

16  
 サノイルオキシ) エチル基、(3, 5, 5-トリメチル  
 ヘキサノイルオキシ) エチル基、(3, 5, 5-トリメ  
 チルヘキサノイルオキシ) ヘキシル基、(3-フルオロ  
 プチルオキシ) エチル基、(3-クロロプチルオキシ)  
 ) エチル基などのアシルオキシ基で置換した炭素数2  
 ～15のアルキル基；

【0044】ホルミルオキシシトル基、アセトキシシトル基、プロピオニルオキシシトル基、パルチンオキシシトル基、2-エチルヘキサノイルオキシエチル基、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)オキシプロピル基、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシ)エチル基、(2-プロポキシプロピルオキシ)エチル基、(2-クロロプロピルオキシ)エチル基などのアルコキシシトル基で置換した炭素数3～15のアルキル基：

[0044] アセトキシメトキシメトキシメチル基、アセトキシエトキシエチル基、プロピオニルオキシエトキシエチル基、バニルオキシエトキシエチル基、(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシエチル基、(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシエトキシエチル基、(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)エトキシエチル基、(2-アルコキシ)エトキシエチル基、(2-クロロプロピオニルオキシ)エトキシエトキシエチル基などのアルコキシアルコキシアルコキシ基に置換した炭素数5~15のアルキル基；

【0055】メトキシカルボニルニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルニルメチル基、メトキシカルボニルニルエチル基、エトキシカルボニルニルエチル基、 $\alpha$ -エチルシクロヘキシルオキシカルボニル) シクロヘキシル基、(2, 2, 3, 3-テトラフラオロプロポキシカルボニル) メチル基、(2, 2, 3, 3-テトラフラオロプロポキシカルボニル) メチル基、メチル基などのアルキル基で置換した炭素数3~15のアルキル基：

【0051】フェニキシカルボニルメチル基、フェニキシカルボニルエチル基、(4-ベンゾチルフェニ)キシカルボニルエチル基、ナフチルオキシカルボニルメチル基、ヒフェニルオキシカルボニルエチル基などのアリールオキシカルボニル基で置換した炭素数8～15のアルキル基：

【0052】ベンチルオキシカルボニルメチル基、ベン

ジロオキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -エチルオキシカル  
ボニルメチル基、(4-シクロオキシオキシペンジ  
ロオキシカルボニル)メチル基などのアルキル基、  
ジロニル基で置換した炭素数9～15のアルキル基；  
[0053] ビニルオキシカルボニルメチル基、ビニル  
オキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニル  
メチル基、シロペンタジエニルオキシカルボニル  
メチル基、オクタノキシカルボニル基などのアルキル  
基、

オキシカルボニル基で置換した炭素数4〜10のアルキル基：  
<sup>17</sup>  
**【0054】** メトキシカルボニルオキシエチル基、メトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシカルボニルオキシエチル基、プロピキカルボニルオキシエチル基、（2，2，2-トリフルオロエトキシカルボニルオキシ）エチル基、（2，2，2-トリクロロエトキシカルボニルオキシ）エチル基などのアルキルオキシカルボニルオキシで置換した炭素数3〜15のアルキル基；

[illegible]

【0065】ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジ-n-ブチルアミノメチル基、ジ-n-ヘキシルアミノメチル基、ジ-n-オクチルアミノメチル基、ジ-n-デシルアミノメチル基、N-4-ソリニル-N-メチルアミノメチル基、ベンジジメチル基、ジ(メトキシメチル)アミノメチル基、ジ(メトキシエチル)アミノメチル基、ジ(エトキシメチル)アミノメチル基、ジ(エトキシエチル)アミノメチル基、ジ(プロポキシエチル)アミノメチル基、ジ(ブトキシエチル)

[illegible]

(アロギキジエチル) アミノエチル基、ジ(アトキジエチル) アミノエチル基、ビス(2-ソリロヘキシルオキジエチル) アミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノプロピル基、ジ-n-ブチルアミノプロピル基、ジ-n-ヘキシルアミノプロピル基、ジ-n-オクチルアミノプロピル基、ジ-n-デシルアミノプロピル基、N-4ソリル-N-メチルアミノプロピル基

[illegible]

18

へキシルアミノアルコール、ジ- $\alpha$ -オキシルアミノアルコール、ジ- $\alpha$ -デシルアミノアルコール、 $N$ - $\alpha$ -ソリル- $N$ - $\alpha$ -メチルアミノアルコール、 $\beta$ - $\alpha$ -ジブチル基、ジ( $\alpha$ -トキシエチル)アミノアルコール、アミノアルコール、ジ( $\alpha$ -トキシエチル)アミノアルコール、ジ(エトキシルチル)アミノアルコール、ジ(エトキシエチル)アミノアルコール、アミノアルコール、ジ(ブチルオキシエチル)アミノアルコール、アミノアルコール、ジ(ブチルオキシエチル)アミノアルコール、 $\beta$ - $\alpha$ -ヘキシルオキシエチル)アミノアルコール等のジアルキルアミノ基が置換した炭素数3~20のアルキル基；

【0037】アセチルアミノメチル基、アセチルアミノエチル基、プロピオニルアミノエチル基、ブタノイルアミノエチル基、シクロヘキサンカルボニルアミノエチル基、p-メチルシクロヘキサンカルボニルアミノエチル基、スチロールアミノエチル基などのアシルアミノ基で置換した炭素数3～10のアシル基；

【0058】メチルスルホニアミノメチル基、メチルスルホニアミノエチル基、エチルスルホニアミノエチル基、プロピルスルホニアミノエチル基、オクチルスルホニアミノエチル基などのアルキルスルホニアミノ基で置換した炭素数2～10のアルキル基；

[illegible]

[0060] ベンゼンスルホニルアチル基、ベンゼンスルホンエチル基、ベンゼンスルホニプロピル基、ベンゼンスルホニブチル基、トルエンサルホニルアチル基、トルエンサルホニルメチル基、トルエンサルホニルエチル基、トルエンサルホニルプロピル基、トルエンサルホニルブチル基、キシレンサルホニルアチル基、キシレンサルホニルメチル基、キシレンサルホニルエチル基、キシレンサルホニルプロピル基、キシレンサルホニルブチル基などのアリールサルホニル基で置換した炭素数7～12のアシル基；

[0061] チアジソリノメチル基、ピロリノメチル基、ピロリジノメチル基、ピラゾリジノメチル基、イミダゾリジノメチル基、オキサザリジノメチル基、トリアゾリノメチル基、モルホリノメチル基、インドロリノメチル基、ベンズイミダゾリノメチル基、カルベンドリノメチル基などの複素環系で置換した炭素数 $\sim$ 13のアールキル基；

[0062] フエボセニルメチル基、フエボセニルエチル基、フエボセニル-n-プロピル基、フエボセニル-sor-プロピル基、フエボセニル-n-ブチル基、フエボセニル-isor-ブチル基、フエボセニル-sec-ブチル基、フエボセニル-p-ペンチル基、fuebo-ペンチル基、フエボセニル-isor-p-ペンチル





(15)

27

基、ジオクチルアミノカルボニル基、ビペリジノカルボニル基、モルホリノカルボニル基、4-メチルピペラジノカルボニル基、4-エチルピペラジノカルボニル基等の炭素数3~20のジアルキルアミノカルボニル基等のアルキルアミノカルボニル基；

【0087】フランドル基、ピラル基、3-ピロリ  
ル基、ピロリゾ基、1,3-オキソピラルニル基、ピラソリ  
ル基、2-ピラゾニル基、ピラソリニル基、イミダ  
ゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、1,2,3  
-オキサジアゾリル基、1,2,3-トリアゾリル基、  
1,2,4-トリアゾリル基、1,3,4-チアアジア  
リル基、4H-ピラニル基、ピリジニル基、ペバジニ  
ル基、ジョキニル基、モルホニル基、ピリダジニ  
ル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ペバジニル基、  
トリアジニル基、ペンゾフランニル基、インドール基、  
チオアサセニル基、ペンゾイミダジリル基、ペンゾチア  
ゾリル基、プリニル基、キノリニル基、イソキノリニ  
ル基、クマリニル基、シンノリニル基、キノキサリニル  
基、ジベンゾフランニル基、カルバピリル基、フェナン  
トリニル基、フェノチアジニル基、フラボニル基等の樹  
漆樹脂；

【0088】フェロセニル基、コバルトセニル基、ニッケロセニル基、ルテチセニル基、オスマセニル基、チタニウムセニル基などのメタロセニル基；などの置換基により置換したヘテロアリール基が挙げられる。

**[0089]** R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>の置換または無置換のアルケン基の例としては、前記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有してもよいアラルケニル基であり、好ましくは、メチル-1-ブテンニル基、3-メチル-1-ブテンニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキサニル基、プロペニル基、1-ブテンニル基、isopropenil基、2-メチル-2-ブテンニル基、2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メチルカルボキシベンジル基、2-シアノ-2-メチルスチロールベンジル基、スチリル基、4-フェニル-2-メチルステンベンジル基、ヌクレオシル基が挙げられる。

【0090】また、R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>で表される置換炭化水素基として、アザアレン環境に直結した炭素原子がオキソニル基に直接付置した炭化水素基が挙げられる。具体例としては、置換炭のアルキル基、カルボキシル基；アルキルカルボニル基、アラールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキソカルボニル基、アリールニル基、アリールオキソカルボニル基、アリールニル基等の置換炭無置換炭カルボニル基等の置換炭無置換炭の炭化水素がオキソカルボニル基、アミドカルボニル基；キノンカルボニル基、アミノカルボニル基；ジメチルアミノカルボニル基等の置換炭無置換炭の炭化水素アミノカルボニル基等が挙げられる。

【0091】R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>の置換または無置換のアシル基の例としては、前記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有してもよいアシル基であり、好ましくは、ホルミル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロ

28

ロピカルポニル基、iso-プロピルカルポニル基、  
n-ブチルカルポニル基、iso-ブチルカルポニル  
基、sec-ブチルカルポニル基、t-ブチルカルポニ  
ル基、n-ペンチルカルポニル基、iso-ペンチルカ  
ルポニル基、ネオペンチルカルポニル基、2-メチル  
ブチルカルポニル基、ペンゾイル基、メチルペンゾイ  
ル基、エチルペンゾイル基、トリルカルポニル基、プロピ  
ルペンゾイル基、4-tert-ブチルペンゾイル基、ニトロ  
ペンジルカルポニル基、3-ブトキシ-2-ナフトイル  
基、シンナモイル基、フェロセンカルポニル基、1-メ  
チルフェロセン-1'-カルポニル基などの成環数1～  
15のアシル基が挙げられる。

【0092】R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>の置換または無置換のアルコキシルポニル基の例として、前記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有してもよいアルコキシルポニル基であり、好ましくは、*n*-プロポキシカルポニル基、*iso*-プロポキシカルポニル基、*n*-ブトキシカルポニル基、*iso*-ブトキシカルポニル基、*n*-ペントキシカルポニル基、*i*-ペントキシカルポニル基、*sec*-ペントキシカルポニル基、*tert*-ペントキシカルポニル基、*n*-ヘキシカルポニル基、*iso*-ヘキシカルポニル基、*n*-オクトキシカルポニル基、*iso*-オクトキシカルポニル基、2-ペンントキシカルポニル基、2-エチルヘキシルオキシカルポニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシカルポニル基、デカリルオキシカルポニル基、シクロヘキシルオキシカルポニル基、シクロエチルオキシカルポニル基、ヒドロキシメチルポニル基、ヒドロキシエトキシカルポニル基、ヒドロキシプロピルポニル基などの炭素数2~11のアルコキシカルポニル基；

【0093】メトキシメトキシカルポニル基、メトキシ  
エトキシカルポニル基、エトキシエトキシカルポニル  
基、プロポキシカルポニル基、ブトキシエトキシ  
カルポニル基、ペントキシカルポニル基、ヘキ  
シルオキシエトキシカルポニル基、プトキシプトキシ  
カルポニル基、ヘキシロキンプトキシカルポニル基、  
ヒドロキシエトキシカルポニル基、ヒドロキシ  
エトキシエトキシカルポニル基などのアルコキシ置  
換した炭酸エステル基。

【0094】メトキシメトキシエチルシロキサンポリニル基、  
メトキシエチルシロキサンポリニル基、エトキシエチル  
メトキシエチルシロキサンポリニル基、プロポキシエチル  
シロキサンポリニル基、ブトキシエチルシロキサンポリ  
ニル基、ペントキシエチルシロキサンポリニル基、ヘキシ  
ルオキシエチルシロキサンポリニル基などとのアルコキシ  
アルコキシ基が置換した炭素数4～11のアルコキシ  
カルボニル基；

**【0095】**フェロセニルメトキシシカルボニル基、フェ  
ロセニルエトキシシカルボニル基、フェロセニルプロポキ  
シカルボニル基、フェロセニルブトキシシカルボニル基、  
フェロセニルペンチオキシシカルボニル基、フェロセニ  
ルヘキシロキシシカルボニル基、フェロセニルヘプチル

80

(16)

29

[illegible]

【0096】 $R^1 \sim R^{16}$ の置換または無置換のアラルキ  
ルオキシカルボニル基の例としては、前記に挙げたアル  
キル基と同様な置換基を有してもよいアラルキルオキシ

[illegible]

30

カルボニル基等が挙げられる。

【0097】R1-R16の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基の例としては、前記に挙げたアリール基と同様な置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基と置換基であり、好ましくは、フェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、4-メチルフェニルオキシカルボニル基、4-tertブチルフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、4-tertブチルフェニルオキシカルボニル基、4-プロピルフェニルオキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基、コパルソキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基、ニトロフェニルオキシカルボニル基、ジメチルフェニルオキシカルボニル基、オクタメチルフェニルオキシカルボニル基、オクタメチルフェニルオキシカルボニル基、ニトロフェニルオキシカルボニル基、ジメチルフェニルオキシカルボニル基、オクタメチルフェニルオキシカルボニル基、オクタメチルフェニルオキシカルボニル基、ニトロフェニルオキシカルボニル基、ジメチルフェニルオキシカルボニル基、オクタメチルフェニルオキシカルボニル基などの置換数7~11のアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

[illegible]

【0099】R<sup>1</sup>~R<sup>160</sup>の置換アミノカルポニル基の例としては、前記に挙げたアルキル基と同数の置換基を有してよい。また、R<sup>1</sup>~R<sup>160</sup>の置換アミノカルポニル基であり、好ましくは、メチルアミノカルポニル基、エチルアミノカルポニル基、プロピルアミノカルポニル基、ブチルアミノカルポニル基、ペンチルアミノカルポニル基、ヘプチルアミノカルポニル基、オクチルアミノカルポニル基、（2-エチルヘキシル）アミルアミノカルポニル基、シクロヘキシルアミルアミノカルポニル基、（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）アミルアミノカルポニル基、デシルアミノカルポニル基、2-11のモノアルキルアミノカルポニル基、2以上の炭素数2~11のモノアルキルアミノカルポニル基、

【0100】ベンジルアミノカルボニル基、フェネチルアミノカルボニル基、(3-フェニルプロピルアミノ)カルボニル基、(3-フェニルプロピルアミノ)カルボニル基、(4-エチルペンジル)アミノカルボニル基、







トキシム、キシカルボニルオキシ基、エトジエトキシ  
カルボニルオキシ基、プロポキシエトキシカルボニル  
キシ基、ブトキシエトキシカルボニルオキシ基、ペン  
キシエトキシカルボニルオキシ基、ヘキサメトキシ  
キシカルボニルオキシ基、ブトキシブトキシカルボニ  
ルオキシ基、ヘキシロキシブトキシカルボニルオキシ  
基、ヒドロキシメチルキシカルボニルオキシ基、など  
のアルコキシ基が置換した炭素数3～11のアルコキシ  
カルボニルオキシ基；

[012] メトキシメトキシメトキシルホルニルオキシ  
シ基、メトキシエトキシエトキシルホルニルオキシ基、  
エトキシエトキシエトキシルホルニルオキシ基、プロピ  
キシエトキシエトキシルホルニルオキシ基、ブトキシ  
エトキシエトキシルホルニルオキシ基、ペンチエトキシ  
シエトキシルホルニルオキシ基、ヘキサノキシエトキ  
シエトキシルホルニルオキシ基、などのアルコキシアル  
キル基が置換した回数数4〜1のアルコキシアルホ  
ルニルオキシ基；

【013】フエロセニルメトキシカルボニルオキシシ  
セニルオキシニルオキシカルボニルオキシシ、フエロセニルア  
トキシカルボニルオキシシ、フエロセニルベンチルオキ  
シカルボニルオキシシ、フエロセニルヘキシルオキシカル  
ボニルオキシシ、フエロセニルオクチルオキシカルボニ  
ルオキシシ、フエロセニルノニルオキシカルボニルオキシシ  
、フエロセニルデシルオキシカルボニルオキシシ、

[illegible]

[0132] ニツクロセニルメトキギナルボニルオキシジ  
 クロセニルオキシニルエキソナルボニルオキシジ、ニツク  
 ロセニルプロボキナルボニルオキシジ、ニツクロセニル  
 ニルメトキソナルボニルオキシジ、ニツクロセニルベン  
 チルオキシナルボニルオキシジ、ニツクロセニルヘン  
 ルオキシナルボニルオキシジ、ニツクロセニルヘン  
 オキシナルボニルオキシジ、ニツクロセニルオチル  
 キナルボニルオキシジ、ニツクロセニルノニルオキシ  
 ナルボニルオキシジ、ニツクロセニルデシルオキシナル  
 ボニルオキシジ、

【0133】ジクロロチタノセニルメトキシカルボニル  
オキシ基、トリクロロチタノジクロロペンタジエニルメト

(21)

キヅルハボニルオキシ基、ビス（トリリアオロメタンスルホナ）チナトセシメキヅカルボニルオキシ基、ジクロロシリコノセニルメトキシカルボニルオキシ基、メチシロキノセニルメトキシカルボニルオキシ基、ジエトキシジシリコノセニルメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）タロムメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロハバニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）タロムメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）ルチニウムメトキシジ基、ビス（シクロペンタジエニル）ルチニウムメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）ハチジウムメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロバナジウムメトキシカルボニルオキシ基、ビス（シクロペンタジエニル）オキシミカルメトキシカルボニルオキシ基など、タクロセニル基で置換した同族炭素 11~20 のアルキニカルボニルオキシ基、等が挙げられる。

【013】R1-R10の置換または無置換のアルキルオキシシカルボニルオキシ基の例としては、前記に挙げたアルキル基と同様な置換基を好してもよいアルキルオキシシカルボニルオキシ基であり、好ましくは、ベンジルオキシシカルボニルオキシ基、ニロペンジルオキシシカルボニルオキシシ基、シアノベンジルオキシシカルボニルオキシシ基、とロキシベンジルオキシシカルボニルオキシシ基、オロメチルベンジルオキシシカルボニルオキシ基、トリアルメチルベンジルオキシシカルボニルオキシ基、ナフチルメチルベンジルオキシシ基、ニトロナフチルメチルベンジルオキシシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシシカルボニルオキシシ基、シアナナフチルメチルベンジルオキシシ基、とロキシナナフチルメチルベンジルオキシシ基、メチルナナフチルメチルベンジルオキシシ基、トリアルオメチルナナフチルメチルベンジルオキシシ基、フルオレン-9-イルベンジルオキシシカルボニルオキシシ基、などの炭素数8～16のアルキルオキシシカルボニルオキシシ基、等が挙げられる。

[1013F] R1-R16の置換または無置換のフェニルオキシカルボニル基の例としては、前に挙げたアリール基と同様な置換基を有しているアリールオキシカルボニル基であり、好ましくは、フェノキシカルボニルオキシ基、2-メチルフェノキシカルボニルオキシ基、4-メチルフェノキシカルボニルオキシ基、4-tertブチルフェノキシカルボニルオキシ基、2-メトキベンゾフェノキシカルボニルオキシ基、4-isopropylベンゾフェノキシカルボニルオキシ基、ナフトキシカルボニルオキシ基、7-エポキシカルボニルオキシカルボニルオキシ基、ニコキシカルボニルオキシ基、ピロキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基、オクタメルコプトセニルオキシカルボニルオキシ基、オクタメルコプトセニルオキシカルボニルオキシ基、オクタメルコプトセニルオキシカルボニルオキシ基、オクタメルコプトセニル

ニルオキシカルボニルオキシ基、などの炭素数7~11のアリールオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

[illegible]

ルボニルオキシシ基、2-メチル-1-ブチニルオキシシカル  
ルボニルオキシシ基、3-メチル-1-ブチニルオキシシカ  
ルボニルオキシシ基、2-メチル-2-ブチニルオキシシカ  
ルボニルオキシシ基、2-ジシブ-2-ニルオキシシカル  
ボニルオキシシ基、2-シブノ-2-メチルカルボキシル  
ビニルオキシシカルボニルオキシシ基、2-シブノ-2-メ  
チルカルボヒドニルオキシシカルボニルオキシシ基、スチリ  
ニルオキシシカルボニルオキシシ基、4-エニル-2-ブチ  
ルオキシシカルボニルオキシシ基などの炭素数3~11のア  
ルケニルオキシシカルボニルオキシシ基が挙げられる。

[illegible]

ルベキソル) アミノカルボニルオキシ基、シクロヘキシ  
ルアミノカルボニルオキシ基、(3, 5, 5-トリメチ  
ルヘキシソル) アミノカルボニルオキシ基、ノルアミノ  
カルボニルオキシ基、デソルアミノカルボニルオキシ基  
などの炭素数2~11のモノアルキルアミノカルボニル  
オキシ基;

【013】 ベンゾルアミノカルボニルオキシ基、フェ  
ネチルアミノカルボニルオキシ基、(3-フェニルプロ  
ピル)アミノカルボニルオキシ基、(4-エチルベンジ  
ル)アミノカルボニルオキシ基、(4-メチルベン  
ジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-エチルベンジ  
ル)アミノカルボニルオキシ基、(4-アリルベンジ  
ル)アミノカルボニルオキシ基、(4-アリルベンジ  
ル)アミノカルボニルオキシ基、(4-2-シアノエ  
チル)ベンゼンチル)アミノカルボニルオキシ基、(4-  
(2-アセトキシエチル)ベンジル)アミノカルボニル  
オキシ基などの炭素数8～11のモノアルキルアミノ  
カルボニルオキシ基；

【0139】アニリノカルボニルオキシ基、ナフチルア  
ミノカルボニルオキシ基、トルイジノカルボニルオキシ

(22)

[illegible]

【1014】ヒニルアミノカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、テトラニルオキシカルボニルオキシ基、ベンチルアミノカルボニルオキシ基、ヘキサニルアミノカルボニルオキシ基、シクロヘキセニルアミノカルボニルオキシ基、オクタジエニルアミノカルボニルオキシ基、デカテラニルアミノカルボニルオキシ基などの炭数3～7のモノアリールオキシアミン類とヒンコキシ基等が挙げられる。

[illegible]

シ基、ピス（メトキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、ピス（エトキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、ピス（プロポキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、ピス（ブトキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、ジ（アセチルオキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、ジ（ヒドロキシエチル）アミノカルボニルオキシ  
基、N-エチル-N-（2-シアロキエチル）アミノカル  
ボニルオキシ基、ジ（プロピオニルオキシエチル）アミ  
ノカルボニルオキシ基などの炭素数8～17のシアルキ  
アミノカルボニルオキシ基；

【0142】ジベンジルアミノカルボニルオキシ基、ジ  
フェニルアミノカルボニルオキシ基、ビス（４－エチ  
ルペンジル）アミノカルボニルオキシ基、ビス（４－イ  
ソプロピルペンジル）アミノカルボニルオキシ基などの  
炭素数15～21のジアルキルアミノカルボニルオキシ  
基；

【0143】ジフェニルアミノカルボニルオキシ基、ジトリルアミノカルボニルオキシ基、N-フェニル-N-トリルアミノカルボニルオキシ基などの数種数13～15のジトリルアミノカルボニルオキシ基：

























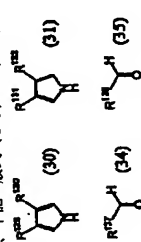


(43)

に塩酸、硫酸等の酸で処理することで、無金属化したトリアザポルフィリン化合物を得ることができる。

【0308】また、 $n=0$ 、 $X^1\sim X^4$ すべてが置換または無置換のメチン基であるポルフィリン化合物については、特に限定されないが、例えば、J. Org. Chem. Vol. 58(25), 7245-7257(1993)等に記載の方法に準じて製造される。代表的は、以下のような反応にて製造することができる。

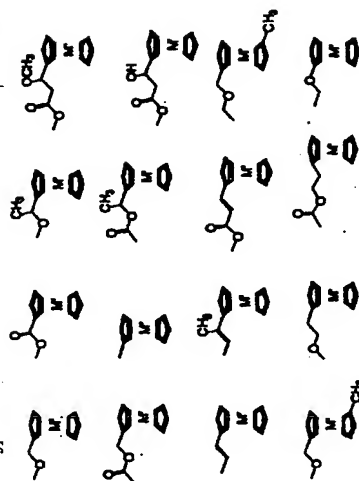
【0309】すなわち、下記一般式(30)～(33)＊





(47)

92



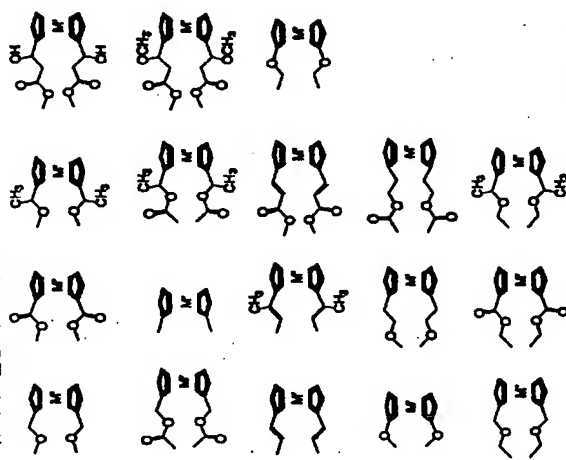
[0347] (M'は、Fe、Ru、Co、Ni、Os

またM'M'Z'2 (M'はTi、Zr、Hf、Nb、Mo、Vを表し、Z'は、CO、F、Cl、Br、I、上述のR1~R16と同様の置換基を有する炭素数1~10のア

ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表\*

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表\*



[0350] (M'は、Fe、Ru、Co、Ni、Os

またはM'Z'2 (M'はTi、Zr、Hf、Nb、Mo、

Vを表し、Z'は、CO、F、Cl、Br、I、上述の

R1~R16と同様の置換基を有する炭素数1~10のア

ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す)を表

す。)

[0351]上記化合物群においては、例えば、波長λ=400nm近傍での屈折率n≧1.9を實現することができ、特に、フタロシアニン系、アザポルフィリン系、ポルフィリン系色素においては、通常、400nm以下の紫外線領域にソーラー帯を有し、このソーラー帯から400nm以内の長波長側にQバンド等で代表される明確な極大値を有する吸収帯がある。このソーラー帯の裾野における吸収係数と屈折率nを記録波長λにおいて前記条件を満たすように調整される。

[0352]この様に調整される有機色素の基本分子の母核には、各種の置換基修飾が成されていても良く、それにより光吸収スペクトルを最適化し、色素の溶解性などの加工性改善などが成される。これらの材料は、通常、適切な溶媒に溶解又は分散させてスピンコート法、スプレイ法等で塗布・成膜させることで成膜することができ、又、より高密度記録を行うために、基板或いは光透過層に形成される案内溝の溝間(ランド部)、溝内(グルーブ部)双方への記録(ランド・グルーブ配列)に対しては、グルーブ、ランド双方への色素膜厚の均一制御を達成する必要上、真空蒸着法などが適用される。記録膜厚は、20~200nmの範囲で形成されるのが好ましい。更に好ましくは、20~120nmである。熱干渉を抑え、高記録密度を行うためには、有機色素記録膜の高屈折率を確保して膜厚を薄くすることが望ましい。

[0353]本発明の光記録媒体においては、前述の図1及び図2に示したように、記録層に隣接して反射層を設けることができる。反射層の材料としては、金、銀、アルミニウム、白金、銅などの金属や、これらを含む合金が挙げられる。尚、波長が390~430nmの青紫色レーザーを用いる場合には、銀、アルミニウム及びそれらを含む合金がコスト面、光学特性面から望ましく、とりわけ、耐久性の高い銀とTi、Pd、Cu等との合金系が好ましい。反射層の膜厚は、通常、20~20nmであり、好ましくは10~80nmである。さらに、前記金属反射層の代わりに、誘電体反射膜(低屈折率誘電体膜/高屈折率誘電体膜)の交互積層膜で構成することもできる。例えば、SiO2(n=1.46)の4分射率防止層の場合、SiO2(n=2.0)の4分の1波長膜の1波長膜とSi3N4(n=2.0)の4分の1波長膜の2層積層膜などの積層構造を用いることができる。金属誘電体膜を全く用いない誘電体の膜構造を採用することもできる。反射層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法などを用いることができる。

[0354]図1の構成では、該反射層3上に紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂などの有機材料を、例えばスピンコートして保護膜4を形成する。更に図1に示したように、従来のDVD同様に、該保護膜の上にダミー基板を

貼り合わせてもよい。

[0355]又、図3に示すような構造の場合も、案内溝などの形成された基板1上に反射層2、記録層3を順次形成し、記録層3の上に紫外線硬化樹脂を塗布した後、UV照射して硬化させ光透過層8を形成する。又、該光透過層8を別途均一な厚みのフィルム状に形成しておき、紫外線硬化樹脂や圧感粘性樹脂と接合層を介して貼り合わせることもできる。

[0356]基板と記録層の間に透明保護層を形成することで、記録時に発生する熱による基板の変形を抑制することも有効である。また、図3のように光透過層8、接合層を介して記録層3上に形成する場合、前記基板変形の抑制と共に紫外線硬化樹脂中に有機色素が溶け出すことを回避するため、有機色素とこれらの層との間に透明保護膜4を形成することも有効である。この透明保護膜4は、金属(例えばMg、Al、Ti、Zn、Ga、Zr、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、Sc、Y、希土類元素)または半金属(Si、Ge)の酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物等の単体、およびその混合物から成る材料により形成することができ、これらの透明保護膜の形成方法にも、真空蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法などを用いることができる。更にこの構成の光記録媒体においては、射出型あるいはキャスト法による案内溝が形成された、例えば、ポリカーボネートからなるシートを光透過層として用いる。その上に有機色素からなる記録層と反射層とをこの順で成膜し、更に基板を貼り合わせて構成してもよい。

[0357]また、記録層の両側に隣接して上記の透明保護層を形成することで、より完全に記録時に発生する熱による基板や反射層、保護膜や光透過層の変形を抑制し、繰り返し書き換え特性を向上させることが可能である。

[0358]CD、DVD、DVRなどのそれぞれの規格に準拠する初期反射率や信号強度を確保するため、前記、記録層、反射層、透明保護膜の膜厚は、レーザー放射において適切な光学定数を有する記録膜、反射膜、透明保護膜材料を用い光多重反射の効果を考慮して多層薄膜構造の反射率を計算することで、おのおの最適化することができる。

[0359]本発明に係る光学記録媒体は、前述のように1種類以上の薄膜を積層した形態をしていて、光の多重干渉が起きることを積極的に利用し、各規格に準拠して初期反射率を規格の指定する範囲になるようにし、かつ検出される情報信号の強度が最大になるように各層の膜厚を設定することが重要である。そこで、この光の多重干渉効果について、特に反射率の計算方法：有効フレネル(Fresnel)係数法について述べる。

[0360]T1、T2を図4の膜厚t0と膜厚t1と膜厚t2におけるFresnel係数とする時、単層膜の膜

幅反射率はレーザービームの入射角を $\theta$ とすると、

[0361]

$$r = r_1 + \epsilon_1 r_1^2 e^{-2\alpha_1} + \epsilon_2 r_1^3 (r_1^2)^2 e^{-4\alpha_1} + \epsilon_3 r_1^4 (r_1^2)^3 e^{-6\alpha_1} + \dots$$

で与えられる。ここに

**[0362]**

**【数2】**

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{1 - \mu_1} \delta \cos \theta_1 \quad [2.2]$$

(52)

102

小型軽量なレーザダイオードを搭載した簡易な記録再生装置で書き換え型光情報記録媒体が提供できる。特に従来の、CD-RWドライブ、DVD-RWドライブを本発明の光記録媒体の記録再生装置としてそのまゝ用いることができる。さらににはCD-RドライブまたはDVD-Rドライブに消去機能を追加するのみで同様に流用ができる。偏光光学系など複雑な信号検出を一切必要としない。また、異なるレーザ一光束での記録・再生・消去動作が可能のため、CD、DVDの透過ドライブに適用可能である。

[0415] 本発明の光記録媒体は、記録層は均一に成膜された薄い有機色素薄膜自体から成り、レーザ照射によって変化するものである。ノイズレベルは十分低く、高光密度度(コントラスト)、即ち、高いC/N値を有する。本発明の光記録媒体に用いられるアザスレン化合物、特に、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、モノ乃至テトラアザポルフィリン系等のアザポルフィン類やポルフィリン類およびこれらの金属錯体は、使用するレーザ一光束に合わせ光吸収スペクトルを調整することが可能で、様々な波長の半導体レーザを用いた記録再生装置に適合する光記録媒体が提供できる。特に高光密度化を行う為に、紫外・可視光レーザなどの短波長レーザに適した光記録媒体が可能である。

[0416] また、誘電体保護層や反射膜を併用して光多重反利用することによって記録前後の反射率の設定が容易で、記録方式の選択も自由である。ランド・グルーブ記録、イングルーブ記録においても適切な案内溝を有する基板を用いることでいずれも可能である。さらに、基板表面出し、表面磨み出しいずれも可能である。したがって、高反反射率タイプや低反反射率タイプ、あるいはHigh-to-low or Low-to-High記録など、既存のCD、DVDや次世代光ディスク(いわゆるDVR-Blue、DV-D-Blue)などと完全互換な光記録媒体を提供することができる。

[0417] さらに、記録層が簡単で、均一な特性と再現性を有し、耐光性や耐湿性が高く信頼性に富み、製造コストを低く抑え安価な光記録媒体の提供が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 CD-RまたはDVD-R光情報記録媒体の基本構成例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明による光情報記録媒体の他の構成例を示す概略断面図である。

【図3】 光透過層を介して記録再生を行う光情報記録媒体の基本構成例を示す概略断面図である。

【図4】 多層薄膜の光多重反利用を考慮した光記録媒体の反利用計算方法の概略断面図である。

【図5】 図3の構成具体例における反反射率の計算例である。

【図6】 実施例1における初期記録の信号波形(オシロ

101

スコープ)の初期反反射率は47%であった。パルス特性工業社製赤色レーザ搭載の光ディスク評価装置で、ポリカーボネート基板を通してグルーブにピット長0.8μmに対応させた単純繰り返し信号を波長658nm、NA=0.60、線速度=3.5m/s、記録パワー=9mWの条件で記録した。該記録層を再生パワー=0.5mWで再生したところ、C/N=58dBが得られた。

[0409] 記録後、そのトラッキングを消去パワー4mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=30dBとなり、消去比28dBが得られた。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、C/N=55dBを得た。この記録・消去を同一トラッキングで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが信号劣化は殆ど見られなかった。

#### [0410] 実施例6

[0411] 本例も波長λ=780nmの赤外レーザを用いたCDの例である。

[0412] 案内溝のトラッキングピッチ0.74μm、幅0.33μm、溝深さ170nmの基板上に、厚さ30nmのSiO<sub>2</sub>透明保護層をスパッタ法により成膜し、続いて、フタロシアニン色素を、エタシロクロヘキサン溶液(20g/l)を用いてスピニング法で、グルーブ上に膜厚が100nmになるよう成膜した。該記録層の厚み及び吸収係数はn=2.2、k=0.1であった。さらに厚さ100nmの銀の反射層をスパッタ法により成膜し、次いで、この反射層上にUV硬化樹脂(SD17)(大日本インキ製)をスピニング法で約3μmの厚みに成膜して保護膜とした。この時ディスクの初期反反射率は68%であった。パルス特性工業社製の赤色レーザ搭載の光ディスク評価装置で、ポリカーボネート基板を通してグルーブにピット長1.2μmに対応させた単純繰り返し信号を波長781nm、NA=0.50、線速度=2.4m/s、記録パワー=10.5mWの条件で記録した。該記録層を再生パワー=0.7mWで再生したところ、C/N=57dBが得られた。図18はその時のRFF信号出力である。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、C/N=54dBを得た。図20はその時のRFF信号出力である。この記録・消去を同一トラッキングで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが信号劣化は殆ど見られなかった。

[0413] 記録後、そのトラッキングを消去パワー3mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=33dBとなり、消去比24dBが得られた。図19はその時のRFF信号出力である。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、C/N=54dBを得た。図20はその時のRFF信号出力である。この記録・消去を同一トラッキングで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが信号劣化は殆ど見られなかった。

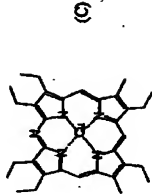
[0414] 【発明の効果】 以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、記録・再生・消去動作において同一波長のレーザ光を用いることができ、一つのレーザ光源、特に

100

O<sub>2</sub>透明保護層をスパッタ法により成膜した。以下は実施例3と同様である。

[0403]

[化32]



[0404] このようにして作成した光ディスクは、金属反射膜を用いなく、多重反射を起こすことにより、405nmの光源での反射率がおよそ20%の計算による設計値と一致する値になった。

[0405] 記録は、線速度5.72m/s、再生光パワーは0.3mW、記録パワーは0.35mW、長さの単一搬送波とした。また、単一マークの記録には7つの同じ幅のパルス列を、パルス/スペース比50%で入射し、ピークパワーは5.0mWとし、C/NをスペクトルアナライザでRBBWを30kHzとして測定した。ディスクの特性を評価した。上に述べた光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、48dBの値が得られた。記録後、そのトラッキングを消去パワー3.0mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=25dBとなり、消去比23dBが得られた。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、48dBのC/N値を得た。この記録・消去を同一トラッキングで10回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが、最初の3回までは1dB以下のC/N値変化が若干見られたが、最終的には48dBのC/N値を確保することができた。

#### [0406] 実施例5

[0407] 本例は波長λ=658nmの赤色レーザを用いたDVDの例である。

[0408] 実施例1で得た記録媒体を用いた。但し記録層は該基板上にテトラアザポルフィリン色素を、エタシロクロヘキサン溶液(20g/l)を用いてスピニング法で、グルーブ上に膜厚が90nmになるよう成膜した。基収の案内溝はトラッキングピッチ0.74μm、幅0.33μm、溝深さ150nmである。該記録層の厚み、線速度、及び吸収係数はn=2.1、k=0.05であった。続いて、この記録層上に厚さ30nmのSiO<sub>2</sub>透明保護層をスパッタ法により成膜し、さらに厚さ100nmの銀の反射層をスパッタ法により成膜し、次に、この反射層上にUV硬化樹脂「商品名SD17」(大日本インキ製)をスピニング法で約3μmの厚みに成膜して保護膜として、その上にUV硬化樹脂を塗布して厚み0.6mmのダミー基板(ポリカーボネート製)を貼り合わせ、DVDと同一外形の光記録媒体を作製した。

(51)

99

また、単一マークの記録には7つの同じ幅のパルス列を、パルス/スペース比50%で入射し、ピークパワーは6.0mWとし、C/NをスペクトルアナライザでRBBWを30kHzとして測定した。ディスクの特性を評価した。上に述べた。

[0394] 光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生に対するRFF信号出力である。

[0395] 記録後、そのトラッキングを消去パワー3.0mWの連続(DC)光で2回消去したところ、消し残りの信号量はC/N=10dBとなり、消去比32dBが得られた。図14はその時のRFF信号出力である。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、43dBのC/N値を得た。図15はその時のRFF信号出力である。この記録・消去を同一トラッキングで10回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが、常に43dBのC/Nを確保することができた。

[0396] また、同ディスクの記録マーク長0.173μmの単一搬送波記録でC/N値は42dB、記録マーク長0.173μmの単一搬送波記録でC/N値は51dBであった。さらに最速マーク長0.38μmとする(1.7)符号のランダムパターン記録を行ったところ、図16に示すようなアイパターンが得られた。

[0397] 実施例5 [0398] 本例も波長λ=405nmの青色レーザを用いたDVR(厚さ10~177μmの光透過層を介して記録再生を行う光ディスク)の例である。

[0399] 実施例3と同様のポリカーボネート基板を用いた。この例での構成は図17に示すとおりである。

[0400] ポリカーボネート基板(1)/誘電体膜1(9)/誘電体膜2(10)/有機色素記録層(3)/透明保護層(7)/光透過層(8)。

[0401] 該基板1上に膜厚60nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(n=2.0)、膜厚60nmのSiO<sub>2</sub>(n=1.46)をそれぞれ蒸着ガス、蒸着ガスをアルゴンのスパッタ動作を用いた逐次成膜してターゲットにシリコンターゲットを用いた反応性スパッタ法により順次成膜した。これらの順次成膜は蒸着装置の保護、記録マークの形成が基板上に影響しないようにする働きと共に、後述する記録層、透明保護層も含めた膜構成で、ディスクの初期反反射率が規格に適合する(DVR-Blueの場合15%~25%)になるように膜厚が決められている。

[0402] さらに、記録層として下記一般式(C)で表されるモノアザポルフィリン色素 1, 2, 3, 7, 8, 13, 17-ヘキサエチル-12, 18-ジメチル-5-アザポルフィリン(11)を、真空蒸着法により膜厚50nmになるよう成膜した。該記録層の屈折率、及び吸収係数は400nmにおいてn=2.1、k=0.1であった。続いて、この記録層上に厚さ30nmのSi



103

スコープ像)を示す波形図である。

【図7】実施例1における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図8】実施例1における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図9】実施例2における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図10】実施例2における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図11】実施例2における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図12】実施例2における20回繰り返し記録消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図13】実施例3における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図14】実施例3における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図15】実施例3における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図16】実施例3における初期記録のアイバターン (オシロスコープ像)を示す波形図である。

(53)

【図17】実施例4の光情報記録媒体の縦断断面図である。

【図18】実施例5における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図19】実施例5における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

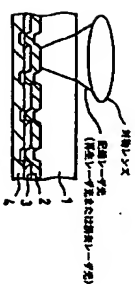
【図20】実施例5における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図21】A 記録後に基板側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の変形痕跡を示す写真である。B 消去後に基板側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の変形痕跡を示す写真である。C 再記録後に基板側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の表面のSEM観察像を示す写真である。

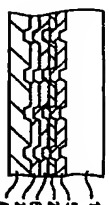
【符号の説明】  
1 基板、2 記録層、3 反射層、4 保護膜、5、6、7 透明保護層、8 光透過層

104

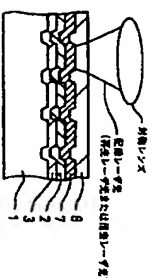
【図1】



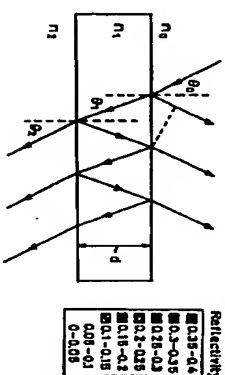
【図2】



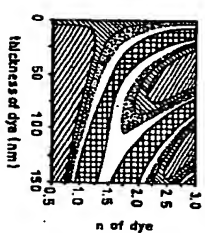
【図3】



【図4】



【図5】

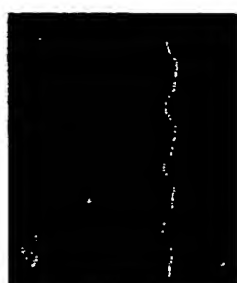


(54)

【図6】



【図7】



【図8】



【図9】



【図10】



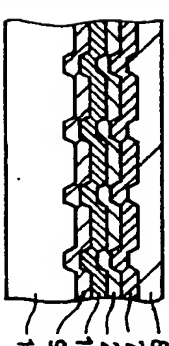
【図11】



【図12】

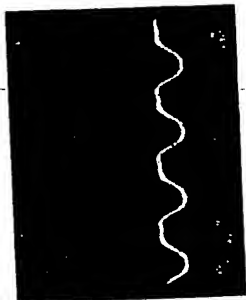


【図17】



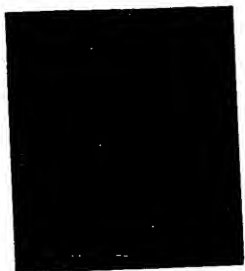
(56)

【図20】



(55)

【図14】



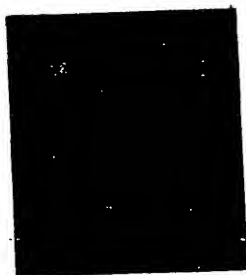
【図13】



【図16】



【図15】



【図19】



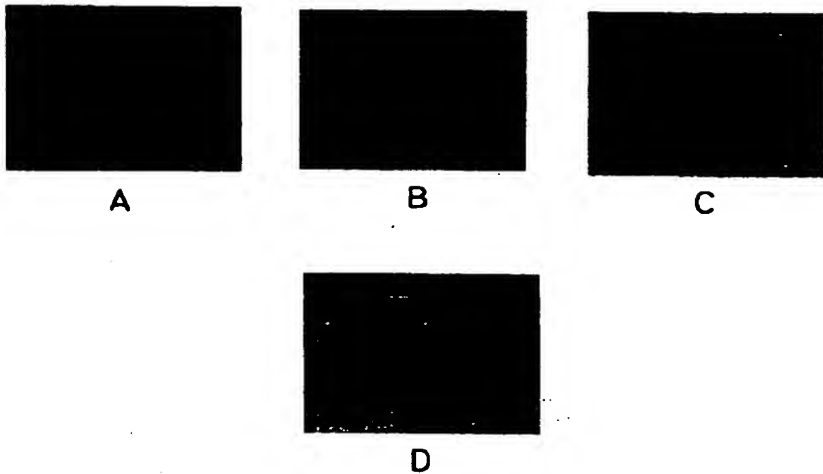
【図18】





(57)

【図21】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G11B 7/24  
B41M 5/26  
G11B 7/0045  
// C09B 47/00

識別記号

F I  
G11B 7/24 534M  
7/0045 Z  
C09B 47/00  
B41M 5/26 Y

マークシート(参考)

(58)

(72) 発明者 岩村 貴  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 佐藤 裕一  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 小山田 光明  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 山本 賢伸  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 小池 正士  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 三沢 伝義  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 小木曽 肇  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 奈良 亮介  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 徳弘 淳  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

(72) 発明者 榎原 宇  
千葉県袖ヶ浦市長瀬580-32 三井化学株  
式会社内

Fターム(参考) 2H11 EA04 EA21 EA23 EA32 EA43  
FA14 FA25 FA27 FA28 FB42  
FB45  
5D029 JA04 JB22 LA14 LA15 LA16  
LB01 LB02  
5D090 AA01 BB07 CC01 DD01 KK06

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**